

FTIR 聚类分析法应用于菟丝子真伪的鉴别

洪庆红^{1, 2}, 成则丰², 李群力¹

1 金华职业技术学院, 浙江 金华 321017

2 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004

摘要 采用水平衰减全反射傅里叶变换红外光谱法测定了菟丝子及其伪品的 FTIR, 从化学成分方面比较了正伪品之间的差异程度, 并采用聚类分析法对菟丝子正伪品 4 个样品亲缘关系进行研究, FTIR 聚类分析结果显示 4 个样品分为 3 组, 发现基于傅里叶变换红外光谱的聚类分析在反映菟丝子及其伪品化学组成差异程度上具有应用价值。所提出的方法可有效地应用于菟丝子的质量分析。

关键词 水平衰减全反射傅里叶变换红外光谱法; 聚类分析; 菟丝子; 鉴定

中图分类号: O653.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)08-1803-03

引言

《中国药典·一部》2005 年版规定菟丝子为旋花科一年寄生缠绕草本植物菟丝子 *Cuscuta chinensis* Lam. 的干燥成熟种子, 它具有滋补肝肾, 固精缩尿, 安胎, 明目, 止泻的功能。用于阳痿遗精, 尿有余沥, 遗尿尿频, 腰膝酸软, 目昏耳鸣, 肾虚胎漏, 胎动不安, 脾肾虚泻; 外治白癫病^[1]。随着菟丝子的需求量不断上升, 市场上相继出现了一些非正品和伪品^[2]。由于菟丝子及其伪品金灯藤、芥子和苏子为同属不同种的植物, 所含植物化学成分比较相近。中药质量研究涉及多方面、多学科的综合性研究课题, 采用现代仪器分析法建立既能反映中药材整体固有特征又能给出稳定的中药质量评价标准的鉴定方法, 以解决传统中药学与当代世界药学接轨中面临的质量标准问题, 仍然是中药鉴定研究的热点^[3-4]。傅里叶变换红外光谱法由于能给出复合体系的所有物质的信息, 与化学计量学相结合得到了较广泛的应用^[5-7]。本文采用 FTIR 直接测定法对所收集得到的菟丝子正伪品进行了 FTIR 分析, 并根据吸收峰的吸光度值特点, 应用聚类分析中的最近邻体法(Nearest neighbour)进行了亲缘关系研究。

1 材料与仪器

1.1 仪器和参数设置

美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪, DTGS 检测器, OMNIC E.S.P. 5.1 智能操作软

件, HATR, 光谱范围 4 000~ 650 cm^{-1} , 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描累加次数 32 次。

1.2 材料

正品菟丝子为旋花科植物菟丝子(*Cuscuta chinensis* Lam.) 的干燥种子, 金灯藤为同科属的不同种菟丝子(*C. japonica*) 的干燥种子, 紫苏子为唇形花科植物紫苏(*Perilla frutescens*(L.) Britt.) 的干燥成熟种子, 芥子为十字花科植物白芥 *Sinapis alba* L. 的种子, 正品菟丝子(*Cuscuta chinensis* Lam.) 的干燥种子(分别采自浙江兰溪婺江、浙江东阳湖溪), 其余样品均由金华职业技术学院医学院药学系提供, 并经过浙江师范大学植物学教研室刘鹏教授鉴定。

2 测试方法及数据处理

2.1 测定方法

在采集数据前, 按仪器测试要求把 HATR 附件水平放置于傅里叶变换红外光谱仪的样品仓中, 分别取样品置于玛瑙研钵上磨成细小均匀、颗粒约为 200 目的粉末, 直接测定样品的红外光谱。

2.2 数据分析

通过测定, 得到菟丝子及其伪品共 5 个样品的 FTIR, 对红外光谱的吸收峰进行归属; 并从中选取了 4 个样品, 根据吸收峰的吸光度特点, 记录不同波数段上的吸光度; 每个样品取 19 个数据进行基于欧式距离, 应用聚类分析中的最近邻体法(Nearest neighbour)得到表征的 4 个样品系统关系的树系图。

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(301468)资助

作者简介: 洪庆红, 1965 年生, 金华职业技术学院化工与制药学院副教授 e-mail: jinjiasheng@163.com

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结果与讨论

3.1 不同产地正品菟丝子之间的 FTIR 比较

图 1 为不同产地正品菟丝子的 FTIR 图。从图 1 中可以看出, 尽管这两种菟丝子均含有黄酮、醇类、有机酸、氨基酸、淀粉酶等成分, 因而在 $3\,300$, $2\,900$, $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 均有双峰出现; 但因产地的差异, 各自又有不同的特征区, 如兰溪婺江菟丝子(简称前者)在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 有小峰出现, 而东阳湖溪南江边菟丝子(简称后者)则在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 有尖锐中等强度吸收峰出现; 前者在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 有小峰出现; 后者则出现稍强峰值; 前者在 $1\,040$ 和 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 有双峰出现; 两者在 $1\,200\sim 1\,480\text{ cm}^{-1}$ 处也有明显的变化。

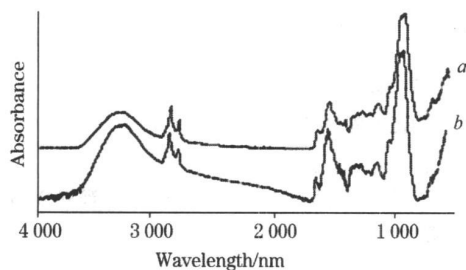


Fig 1 FTIR spectra of official species

a: *Cuscuta chinensis lam.* (Lanxi);

b: *Cuscuta chinensis lam.* (Dongyang)

3.2 正品菟丝子和伪品金灯藤的 FTIR 图谱比较

本文以兰溪婺江菟丝子为正品标准进行分析研究, 图 2 为正品菟丝子与伪品金灯藤的 FTIR 图谱。

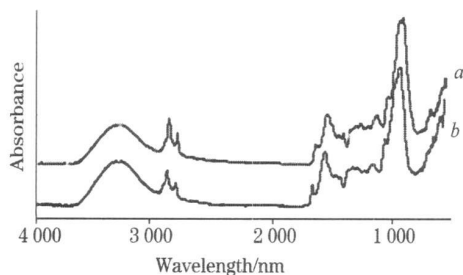


Fig 2 FTIR of official and unofficial species

a: *Cuscuta chinensis lam.* (Lanxi); b: *C. japonica*

从图 2 可以发现, 正品菟丝子与金灯藤为同属植物, 均含有 2-戊基呋喃和十二烷及醇等化学成分, 故在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 均有吸收峰出现。但因正品菟丝子含有糠醛、2-呋喃甲醇、庚醛、3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇、冰片、石竹烯成分, 故在 $1\,030\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$ 有双峰出现, 且在 $880\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 有单峰出现; 而伪品金灯藤有 3-乙基-2-己烯, 3-乙基-2-酮, 2, 3, 3-三甲基-1-丁烯, E-2-己烯-1-醇、2-庚酮、2-环己烯-1-酮、2, 6-二甲基十一烷, 十三烷, 则在 $2\,920$ 和 $2\,882\text{ cm}^{-1}$ 呈双峰、 $840\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 有双峰出现。

3.3 正品菟丝子和伪品芥子的 FTIR 图谱比较

图 3 为正品菟丝子与伪品芥子的 FTIR 图谱。

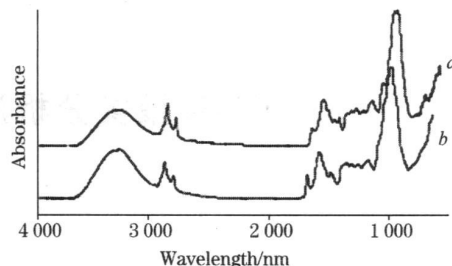


Fig 3 FTIR of official and unofficial species

a: *Cuscuta chinensis lam.* (Lanxi); b: *Semen sinapis aibae*

从图 3 可以看出, 这两类植物因属不同科植物种子, 尽管种子之间所含主要成分如淀粉及不饱和油脂等相差不大, 但所含其化学成分差异性还是比较大, 特别是在 $1\,150\sim 1\,550\text{ cm}^{-1}$ 范围吸收峰有明显区别。

3.4 正品菟丝子与伪品紫苏子的 FTIR 图谱比较

图 4 为正品菟丝子与伪品紫苏子的 FTIR 图谱。

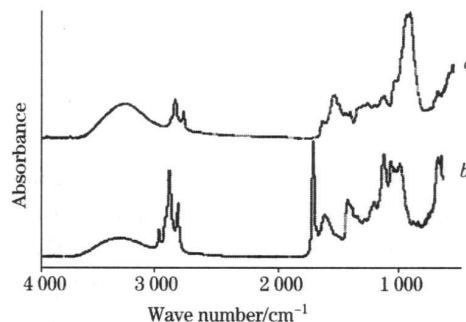


Fig 4 FTIR spectra of official and unofficial species

a: *Cuscuta chinensis lam.* (Lanxi); b: *Perilla frutescens* (L.) Britt

从图 4 的谱图比较中可以发现, 虽然两类种子属不同科植物, 但它们均含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 在 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 有中强峰; 但因属于不同科植物种子, 正品菟丝子在 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 只有一极小峰, 而紫苏子在 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 有一中强峰, 在 $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 有一高大尖锐峰, 两者在 $920\sim 1\,150\text{ cm}^{-1}$ 峰形有明显区别。

3.5 FTIR 聚类分析结果

以兰溪婺江菟丝子、东阳湖溪南江边菟丝子、医学院的金灯藤和芥子 4 个样品的 FTIR 谱图为分析对象, 每个样品分别取 19 个比较特征的吸收峰值(相应的特征吸收峰及相对应的吸光度), 于欧式距离应用聚类分析中的最近邻体法(Nearest neighbour), 得到表征 4 个样品关系的树系图(见表 1, 图 5)。

从表 1 及图 5 可看出, 4 个样品间的欧式距离系数变化范围较大, 在 $0.041\sim 0.096$ 之间变动。聚类结果表明: 4 个样品可以划分为 3 个类群, 该聚类结果与依据形态学特征的传统分类学结果一致。其中兰溪婺江菟丝子、东阳湖溪南江边菟丝子之间的欧式距离系数最小(0.041), 兰溪婺江菟丝子、东阳湖溪南江边菟丝子约在 0.072 距离水平上首先与金灯藤聚在一起, 说明兰溪、东阳菟丝子与金灯藤关系较接近, 而芥子与金灯藤直到 0.096 距离水平才接近, 说明这两者相距较远。

Table 1 Distance matrix of official and unofficial of *Cuscuta chinensis* lam species

样品	d(芥子)	c(金灯藤)	a(兰溪婺江菟丝子)	b(东阳湖溪菟丝子)
芥子	0 000			
金灯藤	0 096	0 000		
兰溪婺江菟丝子	0 093	0 072	0 000	
东阳湖溪菟丝子	0 118	0 101	0 041	0 000

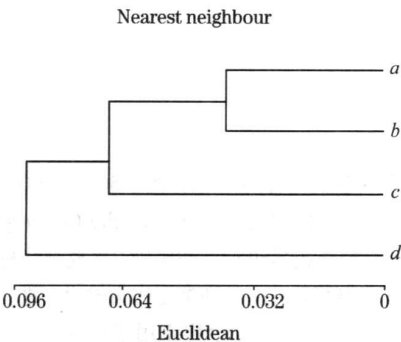


Fig 5 Dendrogram of cluster analysis of different varieties of *Cuscuta chinensis* lam species and unofficial species

4 结 论

利用 FTIR 法测定菟丝子及其伪品，可使人们能直观地从图中观察到光谱的主要特性。从分析中可以发现，总体来看不同产地(兰溪、东阳)的菟丝子较为相近，而正品菟丝子与金灯藤、紫苏子和芥子之间相差较大。尤其利用基于 FT-IR 数据进行的聚类分析可辨别它们的明显差别，且方法和样品处理非常简便，这一分析结果与传统鉴定方法对菟丝子质量评价的方法一致，可为中药鉴定部门提供一个客观的质量评价的依据。

参 考 文 献

[1] Pharmacopoeia Committee of Healthy Ministry of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会编). The Pharmacopoeia of the People's Republic of China(2005) Vol. I (中国药典2005年版·一部). Beijing: Press of People's Health(北京:人民卫生出版社), 2005. 217.

[2] National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, State Drug Administrate, China; Guangdong Provincial Institute for Drug Control(中国药品生物制品检定所, 广东省药品检定所主编). Photo Album for Traditional Chinese Herbal Medicines and Their Confusable Varieties Identification(中国中药材真伪鉴别图典 III). Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press(广州:广东科技出版社), 1997. 156.

[3] CHENG Cun-gui, RUAN Yong-ming, LI Bing-lan(程存归, 阮永明, 李冰岚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1355.

[4] CHENG Cun-gui, YING Tao-kai(程存归, 应桃开). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 36.

[5] CHENG Cun-gui, GUO Shui-liang, CHEN Jian-hua(程存归, 郭水良, 陈建华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 954.

[6] ZHANG Zhuo-yong, ZHOU Hua-lan, LIU Si-dong(张卓勇, 周化岚, 刘思东). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 341.

[7] CHENG Ze-feng, LI Dan-ting, LI Hua-qiong, et al(成则丰, 李丹婷, 李花琼, 等). Physical Testing and Chemical Analysis, Part B: Chemical Analysis(理化检验, 化学分册), 2006, 42(8): 601.

Application of HATR-FTIR Spectroscopy Combined with Cluster Analysis to Identification of *Cuscuta Chinensis* Lam and Its Unofficial Varieties

HONG Qing-hong^{1, 2}, CHENG Ze-feng², LI Qun-li¹

1. Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321017, China
2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract Horizontal attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy was used to identify *Cuscuta chinensis* lam. samples directly and their chemical differences were compared. In addition to FTIRS/ cluster analysis, the kindredship between the different varieties of official and unofficial *Cuscuta chinensis* lam was studied. As shown by the results of cluster analysis, the four samples mentioned above were separated to three groups, The proposed method can be effectively applied to analyse the qualitify of *Cuscuta chinensis* lam.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; Cluster analysis; *Cuscuta chinensis* lam.; Identification

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)